第 51 卷 第 4 期
2015 年 4 月 第440-448页
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.4
Apr. 2015 pp.440-448

NiCu低合金钢在含Cl^-的除氧$NaHCO_3$溶液中的腐蚀行为研究*

卢云飞 阳靖峰 董俊华 柯 伟

(中国科学院金属研究所材料环境腐蚀研究中心, 沈阳 110016)

摘 要 对NiCu低合金钢在模拟深层地下水环境, 即除氧0.1 mol/L $NaHCO_3$+0.1 mol/L NaCl溶液中, 原位监测其在长时间浸泡条件下的开路电位变化曲线及阻抗谱的演化, 研究电极表面的腐蚀演化规律, 并与相同条件下低碳钢的腐蚀行为进行比较. 结果表明, NiCu低合金钢在本实验溶液中的耐蚀性要显著优于低碳钢, 尤其是其耐局部腐蚀的能力更优. 合金元素Ni富集在内锈层中, 可能以$NiFe_2O_4$的形式存在, 而合金元素Cu的富集不明显, 可能的存在形式为$CuFeO_2$.

关键词 低合金钢, 锈层, HCO_3^-, Cl^-

中图法分类号 TF777.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)04-0440-09

THE CORROSION BEHAVIOUR OF NiCu LOW ALLOY STEEL IN A DEAERATED BICARBONATE SOLUTION CONTAINING Cl^- IONS

LU Yunfei, YANG Jingfeng, DONG Junhua, KE Wei

Environmental Corrosion Research Center of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

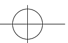
Correspondent: DONG Junhua, professor, Tel: (024)23915912, E-mail: jhdong@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51471175)

Manuscript received 2014-07-01, in revised form 2014-12-29

ABSTRACT The corrosion behaviour of low alloy steel containing Ni and Cu was studied because it is a promising candidate canister material for the disposal of high-level radioactive waste (HLW) in China. Due to the intensely radioactive nature of HLW, the waste has to be prevented from reaching the biosphere for many tens of thousands of years. Deep geological disposal is now considered to be the most preferable option for isolating HLW and it relies on series of natural and engineered barriers, *e.g.* a metallic canister. However, as soon as the waste package is settled, groundwater would seep back slowly through the outer barriers and ultimately arrive at the surface of the canister. Accordingly, there comes the groundwater-induced dissolution of the canister and subsequent transport of radionuclides through the barriers. That is to say, the effectiveness of radionuclide retention and isolation depends mostly and finally on the corrosion resistance of metallic canisters in deep groundwater environments. In this work, the test solution is deaerated 0.1 mol/L $NaHCO_3$+0.1 mol/L NaCl, simulating the deep groundwater environment. The evolution of corrosion of NiCu low alloy steel in the test solution was investigated by electrochemical measurements. XRD was used to illustrate the composition of formed corrosion products. SEM was used to observe the electrode surface morphology and the cross section of the rust layer. The electrochemical results showed that low alloy steel has a lower corrosion rate and is less prone to localized corrosion than low carbon steel. In order to understand the mechanism of alloying elements, EDS and EPMA were used to analyse the distribution

*国家自然科学基金资助项目 51471175
作者简介: 卢云飞, 女, 1987年生, 博士生
收到初稿日期: 2014-07-01, 收到修改稿日期: 2014-12-29
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00349



of alloying elements cross-sectional. XPS and *E*-pH diagram were used to estimate the possible existence form of alloying elements. By means of EDS and EPMA, it was founded that Ni is concentrated in the inner rust layer while the enrichment of Cu is not so obvious. XRD, XPS and *E*-pH results indicated that Ni and Cu are existed in the form of $NiFe_2O_4$ and $CuFeO_2$ respectively.

KEY WORDS low alloy steel, rust, HCO_3^-, Cl^-

对于高放射性核废物的处置办法, 目前国际上倾向于采用深层地质永久处置, 我国也拟采用这种方案[1]. 在这个方案中, 金属处置罐作为高放废物玻璃固化体的存放容器, 是阻滞核素泄露的第一道人工屏障. 因此, 金属处置罐能否达到服役年限是决定高放废物处置成功与否的关键因素. 在长期的地质处置过程中, 地下水会逐渐扩散至罐体表面, 从而侵蚀金属处置罐, 最终使其失效. 目前, 世界各国已经选用了低碳钢、Cu、钛合金、镍基合金等不同金属材料进行了不同地质处置环境下的寿命评价[2~9]. 其中, 低碳钢被认为是准耐蚀性金属, 存在一定的腐蚀速率, 但发生局部腐蚀的倾向性小, 在处置条件下可以做出寿命预测. 然而研究[10,11]发现, 在地下水环境中, 低碳钢处于钝化后的再活化状态, 腐蚀速率较大; 当溶液中含有SO_4^{2-}时, 金属表面呈现均匀腐蚀形貌; 当溶液中含有Cl^-时, 金属表面则呈现局部腐蚀形貌. 这说明在实际处置中, 低碳钢罐体因处于再活化状态而具有较大的腐蚀速率, 且当地下水中含有侵蚀性离子时, 低碳钢罐体存在发生局部腐蚀穿孔或诱发应力腐蚀开裂的可能, 因而不能满足地质处置设计对容器寿命的要求. 因此, 无论是从经济角度还是从安全角度考虑, 都有必要研究通过合金化来提高低碳钢的耐蚀性, 即在钢中添加能够改善其在地下水环境中耐蚀性的合金元素. Nishimura等[12]研究了含有合金元素Co或Ni的低合金钢的耐大气腐蚀性能, 结果表明, 合金元素Co很可能是以三价的形式存在于FeOOH中, 能够帮助锈层阻挡Cl^-等侵蚀性阴离子, 但仅在早期效果较为明显; 合金元素Ni则可能是以二价的形式存在于Fe_3O_4中, 能够提高内锈层的致密度, 且在后期效果更为明显. Wang等[13]得到了含有合金元素Cr, Cu, P和Ni的耐候钢和碳钢分别在3种大气环境中5 a内的腐蚀速率变化曲线, 并且同样把耐候钢的低腐蚀速率归因于合金元素在锈层中的富集. 曹国良等[14]比较了Ni-Cu-P钢、含Cu低合金钢和碳钢在海水飞溅区的耐点蚀性能, 结果表明, 在海水飞溅区, Ni-Cu-P钢也表现出比碳钢优越的耐均匀腐蚀和点蚀能力. 事实上, Ni-Cu-P系低合金钢早在1964年就开始作为一种海水飞溅带耐蚀性优秀的钢种在美国进行生产销售[15]. 此外, Ni-Cu低合金钢近年来也在日本得到显著发展, 主要用在Cl^-含量较高的地区, 如海洋大气环境中[16]. 对于这类钢能否应用于高放废物地质处置环境中, 目前尚未见报道. 因此, 本工作选用了一种NiCu低合金钢作为高放废物地质处置罐罐体的候选材料, 研究其在除氧的含Cl^-的$NaHCO_3$溶液中的腐蚀行为, 并与低碳钢在相同溶液中的腐蚀行为进行比较.

1 实验方法

实验采用三电极体系. 电解质溶液为0.1 mol/L $NaHCO_3$+0.1 mol/L NaCl. 实验样品分别为NiCu低合金钢和Q235低碳钢的块状试样, 化学成分见表1, 其几何尺寸均为10 mm×10 mm×3 mm. 工作电极的工作面积为100 mm^2, 其余表面用环氧树脂封装. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为Pt片. 对于长期浸泡实验中的NiCu低合金钢, 除一个工作电极样品外, 还准备了另3个块状样品浸泡在同一容器中, 用于后续分析. 所有样品都经砂纸逐级打磨至800号, 然后用去离子水冲洗, 乙醇除油, 干燥备用.

实验前, 预先向盛有电解质溶液的密封电解池中持续通入高纯N_2 (99.999%)以除氧, 同时将试样用相同的电解质溶液在800号砂纸上轻微打磨, 除去表面膜后立即浸入电解池中. 继续通气30 min后开始实验, 并在实验期间采用水封瓶以使高纯N_2始终充满电解池的空隙处. 采用PARSTAT 2273电化学工作站测量试样的极化曲线. 待工作电极开路电

表1 NiCu低合金钢和Q235低碳钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the NiCu low alloy steel and Q235 low carbon steel

(mass fraction / %)

Steel	Ni	Cu	Cr	Al	C	Si	Mn	S	P	Fe
NiCu	3.00	0.30	–	–	0.21	0.21	0.58	0.0036	0.017	Bal.
Q235	0.01	0.01	0.01	0.02	0.18	0.25	0.50	0.0180	0.016	Bal.

位稳定后, 以10 mV/min的扫描速率从–1.0 V极化到0.4 V. 采用HA-151A恒电位仪对工作电极进行长期原位腐蚀电位监测, 期间, 仅在需对试样进行阻抗谱测量的时候暂停一段时间. 所有测量电位均为相对于SCE的电位. 采用PARSTAT 2273电化学工作站测量试样的阻抗谱, 扫描范围从0.01 Hz到100 kHz. NiCu低合金钢的浸泡实验结束后, 将密封电解池中浸泡的3个块状样取出, 在高纯N_2流中吹干后密封保存. 利用Shimadzu XD-5A型X射线衍射仪(XRD)对其中一块试样(No.1)表面生成的腐蚀产物进行分析. 然后用酸洗液(20 g $(CH_2)_6N_4$+500 mL HCl+500 mL H_2O)去除该试样表面的腐蚀产物, 采用FEI XL-30FEG型扫描电镜(SEM)观察表面腐蚀形貌. 再取一块试样(No.2), 将其整个用环氧树脂封装后经400号砂纸缓慢打磨至抛光, 制成截面样品, 然后用去离子水冲洗, 乙醇除油, 干燥备用. 利用FEI XL-30FEG型SEM观察截面腐蚀形貌, 并采用能谱(EDS)对锈层截面进行元素线扫描. 然后采用Shimadzu EPMA-1610型电子探针微分析仪(EPMA)进一步对锈层截面做元素的面扫描. 取出最后一块试样(No.3), 用不锈钢片将疏松的外锈层去除干净, 然后利用Thermo ESCALAB250型光电子能谱(XPS)对试样的内锈层做合金元素的价态分析.

2 实验结果与讨论

2.1 NiCu低合金钢与低碳钢在相同溶液环境中的耐蚀性比较

图1a中的虚线为NiCu低合金钢在含Cl^-的除氧$NaHCO_3$溶液中的极化曲线. 可以看出, NiCu钢在实验溶液中的腐蚀电位位于–0.780 V左右, 阴极反应表现为析氢反应, 其阳极行为则可以表述为活化区、致钝区、维钝区以及再活化区. 在活化区(–0.78~–0.63 V), 阳极腐蚀电流密度随着扫描电位的正移而快速增加. 在致钝区(–0.63~–0.48 V), 阳极腐蚀电流密度则随着扫描电位的正移而明显降低, 这说明在这一电位范围内, 保护性的产物膜开始在基体表面形成, 且保护能力逐步增强. 在维钝区(–0.48~–0.20 V), 阳极腐蚀电流密度不再随着扫描电位的正移而呈现单一的递增或递减, 而是在2.7 μA/cm^{2}左右波动, 最大值为4.5 μA/cm^2, 最小值为1.25 μA/cm^2, 造成阳极腐蚀电流密度波动的原因可能是由于侵略性的Cl^-与保护性的HCO_3^-发生了竞争吸附. 当扫描电位超过–0.20 V以后, 试样开始进入再活化区, 阳极腐蚀电流密度随扫描电位的正移呈现指数型增长, 最终达到阳极极限扩散电流密度.

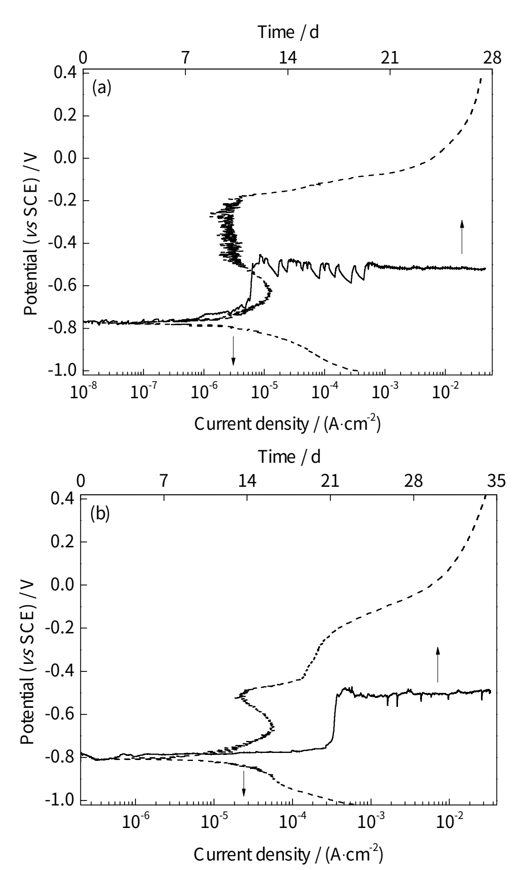


图1 NiCu低合金钢和低碳钢[10]在实验溶液中的极化曲线和开路电位随浸泡时间的变化曲线

Fig.1 Polarisation curves (dashed lines) and evolution curves of open circuit potential (solid lines) of NiCu low alloy steel (a) and low carbon steel[10] (b)

在同样的实验条件下, 低碳钢的极化曲线结果如图1b中虚线所示[10]. 与NiCu低合金钢的极化曲线结果对比可以看出, 低碳钢的腐蚀电位位于−0.810 V左右, 比NiCu低合金钢的腐蚀电位负, 两者的阴极区均为析氢反应所主导. 而在阳极区, 首先低碳钢的致钝电位位于–0.658 V左右, 也比NiCu低合金钢的致钝电位负. 低碳钢在经历致钝区后, 并没有如NiCu低合金钢那样进入一个维钝区间, 而是迅速进入再活化(即点蚀)状态. 此外, 在进入再活化区前, 低碳钢所达到的最小阳极电流密度为13.44 μA/cm^2, 比NiCu低合金钢在维钝区的阳极电流密度大了近一个数量级. 以上结果均表明在实验溶液中, NiCu低合金钢的耐蚀性要优于低碳钢; 钝化膜在NiCu低合金钢的基体表面更易形成, 且形成后也更加稳定; 在进入再活化区以前, NiCu低合金钢的腐蚀速度比低碳钢的腐蚀速率小将近一个数量级.

图1a中的实线是NiCu低合金钢电极在含Cl^-的除氧$NaHCO_3$溶液中浸泡28 d内的开路电位随时间的变化曲线. 可以看出, 这条曲线可以大致分为3

个阶段: 转变前的低电位区、转变后的高电位过渡区和转变后的高电位稳定区. 在第一阶段的前 3 d 内, NiCu 低合金钢的开路电位稳定在–0.77 V 左右, 与图 1 所示极化曲线中的腐蚀电位接近. 这说明在浸泡初期, 电极表面没有保护性的腐蚀产物膜覆盖. 从第 3 d 以后, 开路电位开始在波动中缓慢正移, 这说明保护性的腐蚀产物正逐步在电极表面形成. 在第 11 d, 开路电位已经上升至–0.70 V 左右. 而后在仅半天的时间内, NiCu 低合金钢的开路电位就发生了突变, 从–0.70 V 陡升至–0.50 V 左右, 这说明电极表面覆盖的腐蚀产物发生了根本性的变化. 对比极化曲线可以看出, 此时的电极表面很有可能处于致钝区, 也就是说, 此时电极表面腐蚀产物膜的保护性已相对较好. 第二阶段中(11~20 d), NiCu 低合金钢的电极表面开路电位在攀升后发生了电位振荡的现象, 振荡的最高值为–0.45 V, 从极化曲线看电极表面已进入了稳定钝化区; 振荡的最低值为–0.58 V, 在极化曲线中处于致钝区. 这说明在 Ni-Cu 低合金钢的电极表面, 保护性的腐蚀产物膜同时发生破裂与修复过程, 很不稳定. 第三阶段, 即浸泡 20 d 以后, NiCu 低合金钢在实验溶液中的开路电位趋于稳定, 约为–0.52 V 左右, 对照相应的极化曲线, 可以认为 NiCu 低合金钢在浸泡 28 d 后, 电极表面稳定地处于 Flade 电位附近, 表面趋于钝性状态.

低碳钢在实验溶液中浸泡 35 d 的开路电位随时间的变化曲线如图 1b 中实线所示[10]. 结果表明, 低碳钢表面电极电位的变化可以简单分为 2 个阶段. 第一阶段(前 20 d), 开路电位由–0.81 V 缓慢上升至–0.76 V 左右. 随后, 电位转变迅速完成, 进入第二阶段. 在第二阶段(20 d 以后)中, 低碳钢的开路电位发生正移, 达到最高值, 约为–0.48 V, 对照相应的极化曲线结果认为, 低碳钢电极表面此时应处于再活化(点蚀)状态, 表面腐蚀产物膜开始发生变化, 保护作用下降. 随后, 开路电位又略有负移, 达到–0.52 V 左右, 对照相应的极化曲线结果认为, 此时低碳钢电极表面处于钝化与点蚀的交界处, 表面腐蚀产物膜不稳定. 在这之后, 开路电位又呈现缓慢上升的趋势, 电极表面逐步向再活化状态发展, 低碳钢电极表面所覆盖的腐蚀产物膜的保护性下降. 与此同时, 在第二阶段中, 开路电位在上升的过程中又不时出现电位回落的现象, 回落的最低值在–0.56 V 左右, 对照相应的极化曲线结果可以看出, 电极表面向致钝状态转变. 这些都是电极表面腐蚀产物不稳定的表现. 以上结果说明, 在同样的含 Cl^- 的除氧 $NaHCO_3$ 溶液中, NiCu 低合金钢的开路电位最终稳定在致钝区的后期, 腐蚀产物膜保护性较好, 腐蚀速率较小; 而低碳钢的开路电位最终稳定在钝化后的再活化(点蚀)区, 腐蚀产物膜开始失去保护性, 腐蚀速率较大.

为了进一步研究电极表面在浸泡过程中耐蚀性的变化, 2 种电极在不同浸泡时间后的电化学阻抗谱如图 2 所示.

从图 2a 可以看出, 在第一阶段(前 11 d)的浸泡实验过程中, NiCu 低合金钢的 Bode 相角图都展现出单一的相角峰. 随着浸泡时间的延长, 相角峰向低频区移动, 峰值频率从 6 Hz 左右减小到 1 Hz 左右. 相角峰值略有增加, 从 65°增加到了 70°左右. 此外, 相角峰在低频区还表现出了一定的扩散特征, 但随浸泡时间的延长而减弱. Bode 阻抗图也相应地出现了阻抗的降低, 从图 2b 中可以看出, 低频(10 mHz)阻抗从 3250 W·cm^2 减小到了 1783 W·cm^2 左右, 高频(10 kHz)阻抗也从 17.4 W·cm^2 减小到了 10.1 W·cm^2 左右. 也就是说, 在第一阶段中, 随着浸泡时间的延长, 腐蚀过程变得更易进行, 低合金钢的腐蚀速率增大. 这说明 NiCu 低合金钢在第一阶段中所形成的腐蚀产物并不具有保护性, 反而可能通过电偶作用等加速基体的腐蚀. 在电位发生突变后的第二、三阶段(11 d 后), 试样的 Bode 相角图发生了明显的变化, 不再表现为单一的对称的相角峰. 这样的现象通常考虑为多个时间常数的叠加所致. 可以看出, 在高频区(100 Hz~10 kHz), Bode 相角图呈现出了一个微弱的相角峰; 而在低频区以及中频区(<100 Hz), Bode 相角图表现出一个极不对称的宽大的相角峰, 这是由 2 个时间常数的叠加所致. 在本工作中, 实验溶液采用的是 $NaHCO_3$ 与 NaCl 的混合溶液, 因此在电极表面, 当 HCO_3^- 与 Cl^- 在不同地方聚集时, 会导致不同区域发生不同的腐蚀模式(如均匀腐蚀、点蚀等), 从而使得多个时间常数出现叠加[17]. 从 Bode 阻抗图(图 2b)可以看出, 电位发生突变后的阻抗曲线图出现了一定程度上的重合, 尤其是在高频区(>100 Hz), 阻抗相近. 低频阻抗则随着浸泡时间的延长而略有增大, 这可能是由于在第三阶段后期, 电极表面已经形成了保护性较好的腐蚀产物膜, 能在一定程度上降低腐蚀速率.

低碳钢的电化学阻抗谱(图 2c)显示, 在第一阶段(前 20 d)中, Bode 相角图同样呈现为单一的相角峰, 且随着浸泡时间的延长, 相角峰略向低频方向移动, 峰值频率从 4.6 Hz 左右减小到了 2.4 Hz 左右. 相角峰值的变化幅度也不大, 基本维持在 63°左右.

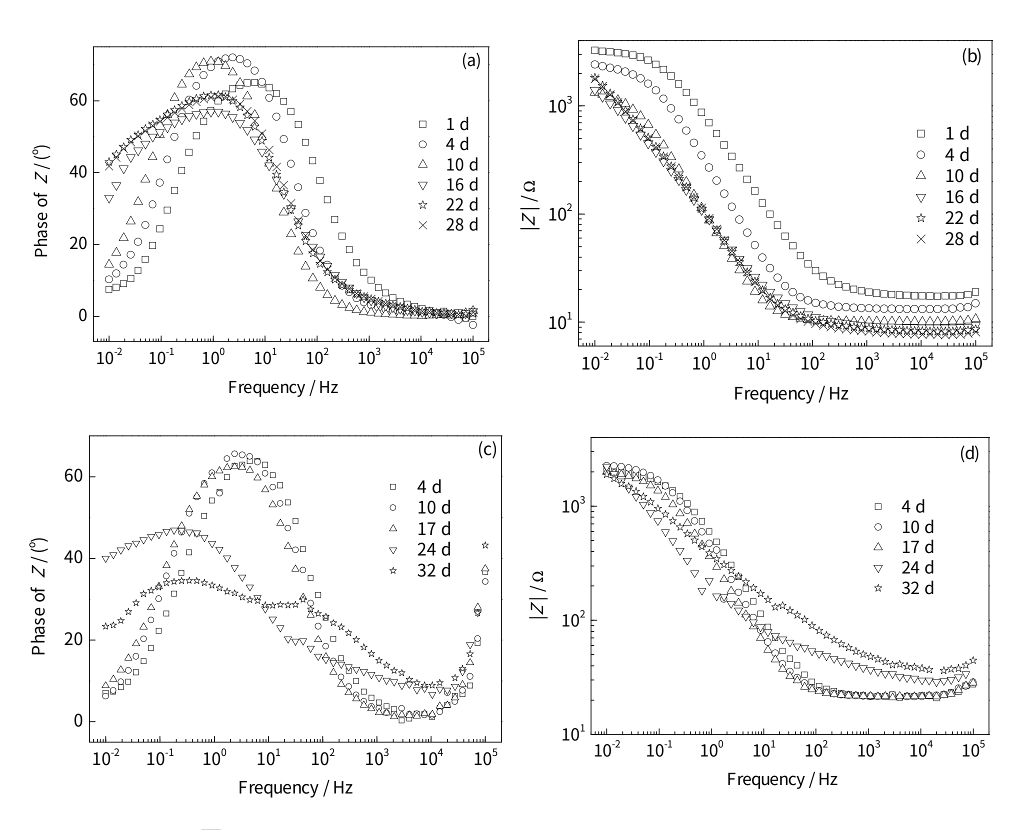


图 2 NiCu低合金钢和低碳钢在实验溶液中浸泡不同时间后的阻抗谱

Fig.2 Bode phase plots (a, c) and Bode impedance plots (b, d) of NiCu low alloy steel (a, b) and Q235 low carbon steel (c, d) as a function of immersion time in test solutions

在低频区, 相角曲线也表现出了微弱的扩散特征, 同样随浸泡时间的延长而有所减弱. 此外, 在这组实验结果中都检测到了一定程度的高频相移, 但一般考虑其为实验误差所致[18,19]. 从Bode阻抗图的结果来看, 第一阶段中所测得的3条曲线基本重合. 而在电位发生突变后的第二阶段(20 d后), 从Bode图来看, 无论是相角曲线和阻抗曲线, 都发生了明显的变化. 与低合金钢的结果类似, 试样的Bode相角图不再表现为单一的对称的相角峰, 而是表现为多个时间常数的叠加. 高频区(>10 Hz)范围内呈现出一个微弱的相角峰, 且随着浸泡时间的延长, 相角峰值有所增加. 中低频区(<10 Hz)范围内则表现出了一个宽大而不对称的峰, 呈现出了至少2个时间常数的叠加. 且随着浸泡时间的延长, 相角峰值降低. 从Bode阻抗图可以看出, 除最低频值外, 阻抗均随浸泡时间的延长而有所增加.

为了更好地分析所测得的阻抗谱曲线, 选择了2种相对应的等效电路进行拟合处理, 如图3所示. 图3a用来拟合实验材料在第一阶段, 即开路电位未发生突变前所得到的电化学阻抗谱数据. 其中R_e为溶液电阻; Q_{dl}为双电层电容; R_{ct}为电荷转移电阻; W为Warburg阻抗; Q_{HF}为高频容抗, 它仅在低碳钢的

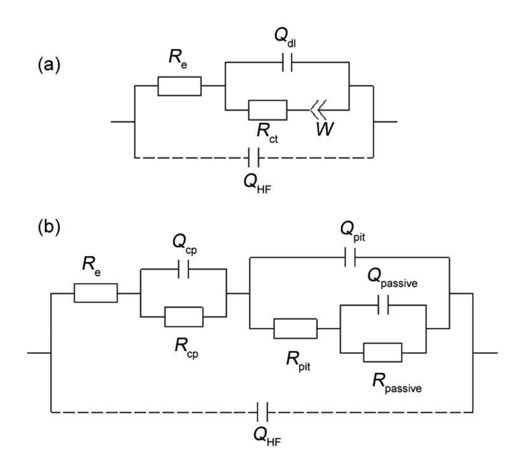


图 3 电位突变前后对应的等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit for fitting the electrochemical impedance spectra (EIS) data measured in stage I (a) and stage II and III (b) (Q_{HF}—capacitance caused by high frequency phse shift, R_e—electrolyte resistance, Q_{dl}—double layer capacitance, R_{ct}—charge transfer resistance, W—Warburg impedance, Q_{cp}—capacitance of precipitated corrosion products layer, R_{cp}—resistance of precipitated corrosion products layer, Q_{pit}—capacitance of pitted area, R_{pit}—resistance of pitted area, $Q_{passive}$—capacitance of passive area, $R_{passive}$—resistance of passive area)

电化学阻抗谱数据中出现, 在低合金钢的电化学阻抗谱数据中未测得, 因此在图 3a 中元件 Q_{HF} 用虚线连接. 图 3b 是用来拟合实验材料在开路电位发生跃迁后测得的电化学阻抗谱的对应等效电路. 其中 Q_{cp} 和 R_{cp} 分别为腐蚀产物沉积层的电容和电阻, Q_{pit} 和 R_{pit} 分别为点蚀区的电容和电阻, $Q_{passive}$ 和 $R_{passive}$ 分别为钝化区的电容和电阻[17], Q_{HF} 在图 3b 中也用虚线连接, 因为在后期的低碳钢的电化学阻抗谱数据中也有出现, 而在低合金钢的电化学阻抗谱数据中始终未测得. 针对于这 2 个电路的拟合结果分别列于表 2 和 3 中. 其中常相位角元件 (CPE), Q_{dl}, Q_{pit}, $Q_{passive}$, Q_{cp} 和 Q_{HF} 的阻抗 Z_Q 依赖于角频率 ω:

$$Z_Q = \left[Y_0\left(j\omega\right)^n\right]^{-1} \tag{1}$$

式中, $j=\sqrt{-1}$. 因此等效元件 Q 有 2 个参数: 一个是 Y_0, 其量纲为 $S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$; 另一个是 n, 无量纲的指数, 且 $-1 \leq n \leq 1$. 依据 n 值的不同, CPE 可分别代表电感 ($n=-1$), 电阻 ($n=0$), Warburg 阻抗 ($n=0.5$) 和纯电容 ($n=1$).

从表 2 可以看出, 低合金钢的 R_e 和 R_{ct} 均随浸泡时间的延长而降低, 表示腐蚀过程越易进行. 与之相对应的是 $Y_{0,dl}$ 随着浸泡时间的延长而增加, n_{dl} 均在 0.8 以上, 这可能与电极表面腐蚀产物沉积有关. 这些新沉积的腐蚀产物, 大都还不具有保护性, 结构松散, 因此使得界面电容增大[20]. 而低碳钢的结果表明, 无论是 R_e, R_{ct} 还是 $Y_{0,dl}$, 都没有显示出明显的上升或下降的趋势, 这说明其在第一阶段的浸泡过程中, 腐蚀较为稳定. 此时两者均处于均匀腐蚀状态. 当电位发生突变之后, 这 2 种试样的腐蚀行为均发生了很大的变化. 如图 3 和表 3 所示, 在电极表面的外部, 沉淀了一层腐蚀产物层, 检测到的电容和电阻分别用 Q_{cp} 和 R_{cp} 分别表示. 从表 3 的拟合结果可以看出, 低合金钢的 $Y_{0,cp}$ 较大, R_{cp} 较小, 而低碳钢的 R_{cp} 较大, $Y_{0,cp}$ 较小, 且 n_{cp} 接近 0.8. 以上结果说明, 在浸

表 2 实验材料在浸泡初期的电化学阻抗谱拟合结果

Table 2 Fitted results for EIS data measured during stage I

Steel	Time	$Y_{0,HF}$	n_{HF}	R_e	$Y_{0,dl}$	n_{dl}	R_{ct}	$Y_{0,W}$
	d	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$		$\Omega\cdot cm^2$	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$		$\Omega\cdot cm^2$	$S\cdot s^{0.5}\cdot cm^{-2}$
NiCu	1	–	–	17.61	0.0002497	0.8092	3280	0.03069
	4	–	–	13.40	0.0005871	0.8940	2234	0.01435
	10	–	–	10.13	0.0018340	0.8986	1291	0.02672
Q235	4	2.974×10^{-8}	1	22.47	0.0003375	0.8380	1895	0.02753
	10	2.902×10^{-8}	1	22.61	0.0004578	0.8510	2229	0.04776
	17	3.365×10^{-8}	1	22.52	0.0006121	0.8304	1962	0.05585

Note: $Y_{0,HF}$ and n_{HF}— fitted parameters used to define the impedance of constant phase element (CPE) Q_{HF} *via* Eq.(1); $Y_{0,dl}$ and n_{dl}— fitted parameters of Q_{dl}; $Y_{0,W}$— fitted parameter of W

表 3 实验材料在浸泡后期的电化学阻抗谱拟合结果

Table 3 Fitted results for EIS data measured during stages II and III

Steel	Time	$Y_{0,HF}$	R_e	$Y_{0,cp}$	n_{cp}	R_{cp}	$Y_{0,pit}$	n_{pit}	R_{pit}	$Y_{0,passive}$	$n_{passive}$	$R_{passive}$
	d	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	$\Omega\cdot cm^2$	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$		$\Omega\cdot cm^2$	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$		$\Omega\cdot cm^2$	$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$		$\Omega\cdot cm^2$
NiCu	16	–	8.882	0.008702	0.6457	2.664	0.002131	0.7883	369.5	0.001638	0.5710	2474
	22	–	8.217	0.003152	0.6947	1.322	0.002105	0.8048	667.7	0.001622	0.5637	5547
	28	–	7.715	0.003001	0.7126	1.181	0.001952	0.8161	463.5	0.001608	0.5709	4979
Q235	24	2.910×10^{-8}	30.98	0.0001203	0.8086	16.73	0.001795	0.6088	1015	0.0001753	0.5611	6451
	32	2.358×10^{-8}	39.29	0.0002296	0.7512	51.99	0.0008616	0.5572	0.1764	0.0003387	0.4057	3412

Note: $Y_{0,cp}$ and n_{cp}— fitted parameters of Q_{cp}; $Y_{0,pit}$ and n_{pit}— fitted parameters of Q_{pit}; $Y_{0,passive}$ and $n_{passive}$— fitted parameters of $Q_{passive}$

泡后期, 低合金钢的外部产物层的结构可能比低碳钢更疏松多孔, 不具有保护性. 而在腐蚀产物与基体的界面处, 2 种金属材料的腐蚀行为都与浸泡初期相比发生了较大的变化, 不再保持为均匀腐蚀, 而是转为2种腐蚀行为(点蚀、钝化)的复合状态. 从表3可以看出, 低合金钢的R_{pit}, $Y_{0,pit}$和n_{pit}基本保持稳定, 变化幅度不大. 相比之下, 低碳钢的2组数据差别较大, 如表3所示, 浸泡24 d后$Y_{0,pit}$和R_{pit}均较大, 而在浸泡32 d后, $Y_{0,pit}$和R_{pit}均大幅下降, 这可能是点蚀行为发生的一种表现. 而在钝化发生区域, 低合金钢的$Y_{0,passive}$基本保持稳定, $n_{passive}$接近0.5, 说明此处的腐蚀产物有阻挡反应物或生成物扩散的作用. $R_{passive}$从第二阶段过渡到第三阶段后有所增加, 这说明在浸泡后期, 低合金钢在钝化区域的腐蚀速率得到一定程度的降低. 对于低碳钢而言, $Y_{0,passive}$保持较低水平, 随浸泡时间延长, 有所增加, 而$R_{passive}$则随浸泡时间延长而有所降低, 这说明在浸泡后期, 低碳钢在钝化区的腐蚀速率会有一定程度的增加.

本课题前期工作[10]已经给出了低碳钢在实验溶液中浸泡30 d后的表面腐蚀形貌图, 结果表明, 确实有明显的腐蚀坑存在. 图4给出的是NiCu低合金钢在经酸洗液去除表面锈层后的表面腐蚀形貌. 图4a的放大倍数与文献[10]中低碳钢的表面腐蚀形貌的倍数一致, 但是NiCu低合金钢的试样表面呈现的是均匀腐蚀的形貌, 而低碳钢表面呈现的是局部腐蚀的形貌. 在放大倍数达5000倍之后, 如图4b所示, 试样表面能够观察到细小的空洞, 初步判断为亚稳态的点蚀坑, 空洞位置大部分位于晶界薄弱区. 也就是说, 在相同的实验条件下, 低碳钢在浸泡一段时间后发生了点蚀, 而NiCu低合金钢仍以均匀腐蚀为主, 仅在高倍数下观察到了细小的亚稳态点蚀坑. 这说明Ni和Cu合金元素加入低碳钢后能够抑制局部腐蚀的发生, 促进均匀腐蚀的发展.

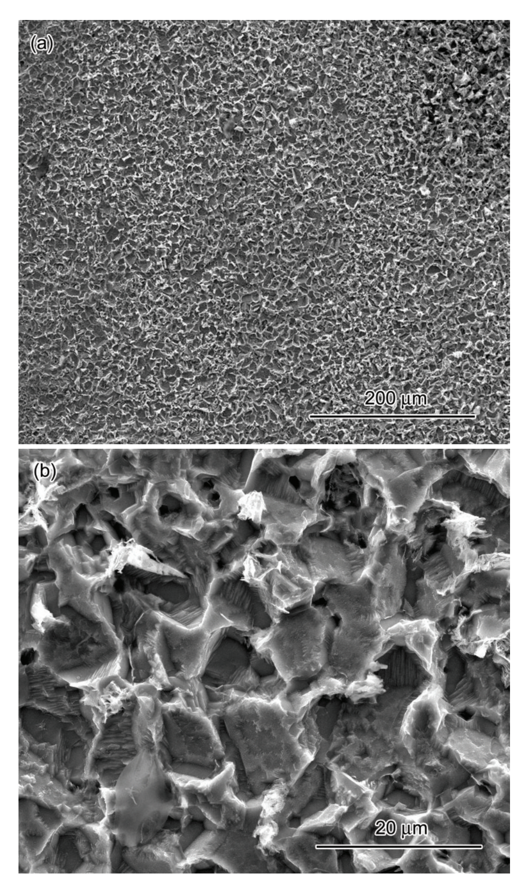


图4 NiCu低合金钢在实验溶液中浸泡28 d去除表面锈层后的表面腐蚀形貌

Fig.4 Low (a) and high (b) magnified surface morphologies of NiCu low alloy steel after immersion for 28 d in the test solution

2.2 合金元素的作用机制

图5为NiCu低合金钢在实验溶液中浸泡28 d后产物的XRD谱. 可以看出, NiCu低合金钢在浸泡28 d后的腐蚀产物主要由α-FeOOH, Fe_3O_4和$Fe_6(OH)_{12}CO_3$构成, 并未发现Ni以及Cu的存在.

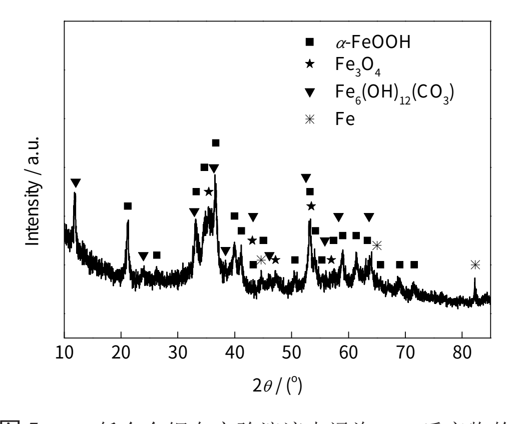


图5 NiCu低合金钢在实验溶液中浸泡28 d后产物的XRD谱

Fig.5 XRD pattern of the surface layer of NiCu low alloy steel after immersion for 28 d in the test solution

为了进一步检测Ni及Cu是否存在于腐蚀产物中, 采用EDS和EPMA等手段进行NiCu低合金钢的锈层截面分析, 结果如图6所示. 图6a显示的是NiCu低合金钢的SEM截面腐蚀形貌, 其中颜色最浅的是金属基体, 颜色最深的是环氧树脂部分, 位于两者之间的就是腐蚀产物膜. 其中, 锈层部分可以分为内锈层和外锈层, 外锈层疏松易脱落, 保护性能较差, 而内锈层则较为致密. 图6b和c显示的是对图6a的直线部分做的线扫结果, 其中图6b是针对Ni元素的分析结果, 图6c是针对Cu元素的分析结果. 从图6b可以看出, Ni在内锈层中的含量高于其在基体中的含量, 发生了明显的富集现象, 而外锈层中Ni的含量则随着距基体距离的增加而显著降

低. 图6c的结果显示, Cu在内锈层中的含量与其在金属基体中的含量差别不大, 在外锈层中, 则随距基体距离的增加而略有降低. 图6d是图6a的局部放大图, 图6e和f分别是针对Ni元素和Cu元素的EPMA面扫结果. 可以看出, EPMA的结果与EDS的结果一致, Ni在内锈层中呈现明显的富集, 而Cu在基体和内锈层中的含量要高于其在外锈层中的含量, 但未检测到其在内锈层中的明显富集. 由于Cu在此低合金钢中的含量相对较少, EDS和EPMA方法难以分辨出腐蚀产物膜层与基体中Cu分布变化的差异. 文献[21,22]均指出合金元素在内锈层中的富集有助于形成致密的内锈层, 从而提高金属的耐蚀性.

图7所示为腐蚀产物膜内层中合金元素Ni和Cu的XPS检测结果. 从图7a可以看出, $Ni2p_{3/2}$的峰值在(855.8±0.1) eV, 与数据库中NiO的峰值接近, 而在XRD谱中并未检测到NiO的存在, 这说明Ni很可能是以二价态的形式存在于Fe的氧化物中, 一个可能的产物形式是$NiFe_2O_4$. $NiFe_2O_4$是由于Ni取代了Fe_3O_4晶体中的Fe而形成的, 而Ni与Fe的原子半径相差不大, 因此通过晶格结构的差别很难判别出来. 但是$NiFe_2O_4$比Fe_3O_4具有更高的热力学和电化学稳定性, 并且$NiFe_2O_4$是负电性的结构, 能够有效地阻挡侵蚀性的阴离子, 从而减轻基体的腐蚀[23]. 因此, 内锈层中有$NiFe_2O_4$的存在, 对提高金属材料在含Cl^-的溶液中的耐蚀性是有益的. 从图7b可以看出, Cu的$2p_{3/2}$峰值在(932.7±0.1) eV, 这说明Cu的存在形式极有可能是一价态的Cu(I), 如$CuFeO_2$, 然而由于Cu的含量太少, 也无法通过XRD检测出来.

图8为Fe-Ni-Cu-H_2O体系在25 ℃条件下的电位-pH图. 在长时间的浸泡条件下, $NaHCO_3$缓冲溶液的pH值仍能够维持在8.33左右, 因此在本体系所研究的电位区间内, Ni和Cu最有可能的存在形式分别是$NiFe_2O_4$[24]和$CuFeO_2$[25]. 如图8所示, 热力学计算得到的$NiFe_2O_4$, $CuFeO_2$和Fe_3O_4在此电位-pH图中的稳定区域存在相互叠加的部分. 这说明在一定的条件下, 这3种Fe的氧化物可以同时稳定存在. 从溶液的pH值和试样在第二、三阶段的开路电位波动的情况来看, 电极表面的电位和溶液的pH值在图8中的阴影小框内波动, 而这小方框正好位于上述3种物质的热力学稳定存在的重叠区域内, 这也证明$NiFe_2O_4$, $CuFeO_2$和Fe_3O_4这3种物质极有可能共同存在于锈层中, 尤其是内锈层中, 从而对金属基体产生一定的保护作用.

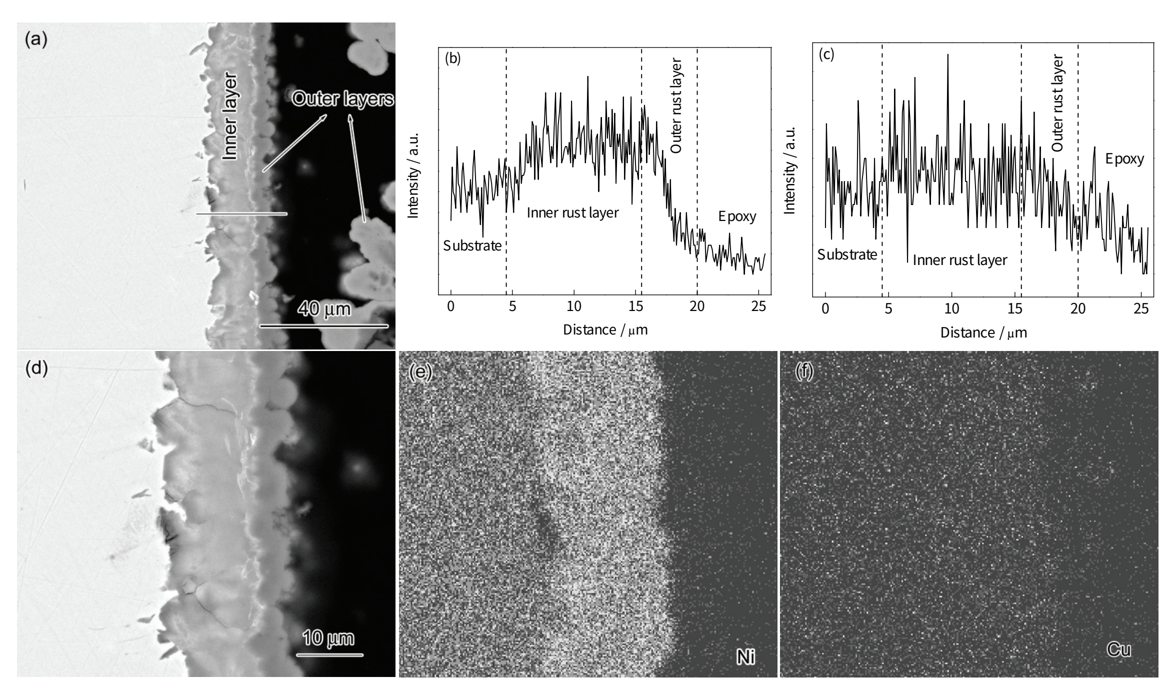
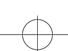
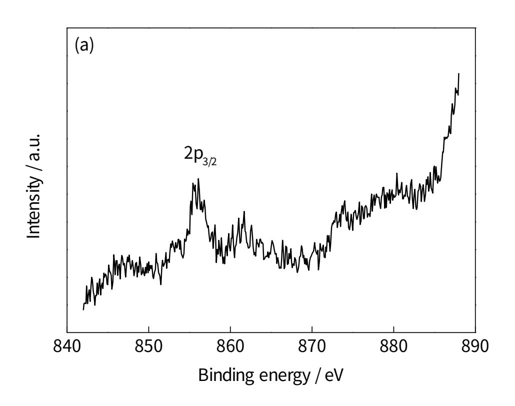


图6 NiCu低合金钢的截面腐蚀形貌以及针对合金元素分布的EDS线扫结果和EPMA面扫结果

Fig.6 Sectional view of corrosion products and corresponding EDS and EPMA results of NiCu low alloy steel after the immersion test

(a) cross-sectional SEM image (b) EDS linescan pattern of element Ni
(c) EDS linescan pattern of element Cu (d) enlarged image of Fig.6a
(e) EPMA mapping of element Ni (f) EPMA mapping of element Cu





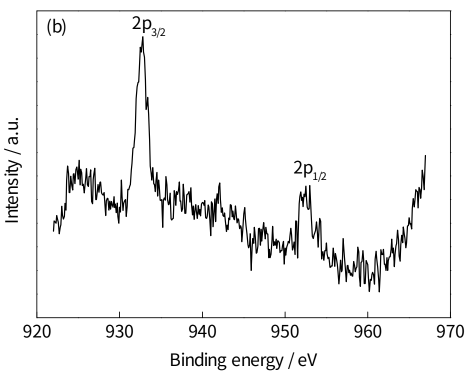


图 7 NiCu钢在实验溶液中浸泡28 d后的内锈层产物中合金元素的XPS分析结果

Fig.7 XPS analysis of chemical states of Ni (a) and Cu (b) elements in the rust layer of NiCu low alloy steel after immersion for 28 d in the test solution

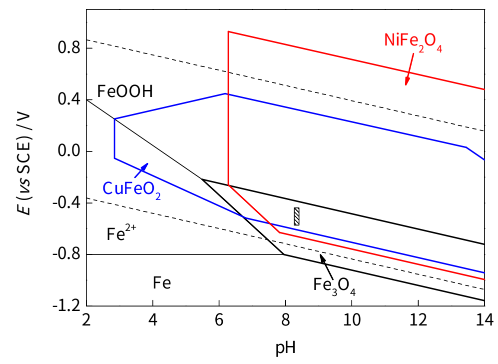


图 8 Fe-Ni-Cu-H_2O体系在25 ℃条件下的电位-pH图

Fig.8 *E*-pH diagram for the Fe-Ni-Cu-H_2O system at 25 ℃ with [Fe^{2+}] = 10^{-5} mol/L (The shaded aera shows the fluctuation range of open circuit potential and solution pH in stages II and III)

3 结论

(1) 与低碳钢相比, NiCu低合金钢在长期浸泡后, 最终的电极表面状态稳定在致钝区而不是点蚀活化区, 其腐蚀速率较小, 表面形貌呈现为均匀腐蚀而非局部腐蚀.

(2) 合金元素Ni和Cu分别以$NiFe_2O_4$和$CuFeO_2$的形式存在于内锈层中, 从而提高金属材料的耐蚀性.

参考文献

[1] Wang J, Su R, Chen W M, Guo Y H, Jin Y X, Wen Z J, Liu Y M. *Chin J Rock Mech Eng*, 2006; 25: 649
(王 驹, 苏 锐, 陈伟明, 郭永海, 金远新, 温志坚, 刘月妙. 岩石力学与工程学报, 2006; 25: 649)

[2] Bennett D G, Gens R. *J Nucl Mater*, 2008; 379: 1

[3] Nishimura T. *J Nucl Mater*, 2009; 385: 495

[4] Kursten B, Druyts F, MacDonald D D, Smart N R, Gens R, Wang L, Weetjens E, Govaerts J. *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 91

[5] Taniguchi N, Suzuki H, Kawasaki M, Naito M, Kobayashi M, Takahashi R, Asano H. *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 117

[6] Xia X, Idemitsu K, Arima T, Inagaki Y, Ishidera T, Kurosawa S, Iijima K, Sato H. *Appl Clay Sci*, 2005; 28: 89

[7] Lu C, Samper J, Fritz B, Clement A, Montenegro L. *Phys Chem Earth*, 2011; 36: 1661

[8] Neff D, Dillmann P, Bellot-Gurlet L, Beranger G. *Corros Sci*, 2005; 47: 515

[9] Neff D, Saheb M, Monnier J, Perrin S, Descostes M, L'Hostis V, Crusset D, Millard A, Dillmann P. *J Nucl Mater*, 2010; 402: 196

[10] Yang J F, Dong J H, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1321
(阳靖峰, 董俊华, 柯 伟. 金属学报, 2011; 47: 1321)

[11] Taniguchi N, Honda A, Ishikawa H. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1998; 506: 495

[12] Nishimura T, Katayama H, Noda K, Kodama T. *Corros Sci*, 2000; 42: 1611

[13] Wang Z, Liu J, Wu L, Han R, Sun Y. *Corros Sci*, 2013; 67: 1

[14] Cao G L, Li G M, Chen S, Chang W S, Chen X Q. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 145
(曹国良, 李国明, 陈 珊, 常万顺, 陈学群. 金属学报, 2011; 47: 145)

[15] Matsushima I, translated by Jing Y K. *Low-Alloy Corrosion Resistant Steels: A History of Development, Application and Research*. Beijing: Metallurgic Industry Press, 2004: 100
(松岛 岩 著, 靳裕康 译. 低合金耐蚀钢—开发、发展及研究. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 100)

[16] Kihira H, Kimura M. *Corrosion*, 2011; 67: 1

[17] Serdar M, Zulj L V, Bjegovic D. *Corros Sci*, 2013; 69: 149

[18] Mansfeld F, Lin S, Chen Y C, Shih H. *J Electrochem Soc*, 1988; 135: 906

[19] Bessone J, Mayer C, Juttner K, Lorenz W J. *Electrochim Acta*, 1983; 28: 171

[20] Cao C N, Zhang J Q. *Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002: 135
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 135)

[21] Hao L, Zhang S X, Dong J H, Ke W. *Corros Sci*, 2012; 54: 244

[22] Kimura M, Kihira H, Ohta N, Hashimoto M, Senuma T. *Corros Sci*, 2005; 47: 2499

[23] Chen X H, Dong J H, Han E H, Ke W. *Mater Lett*, 2007; 61: 4050

[24] Nishimura T, Kodama T. *Corros Sci*, 2003; 45: 1073

[25] Hao L, Zhang S X, Dong J H, Ke W. *Corros Sci*, 2011; 53: 4187

(责任编辑:肖素红)

